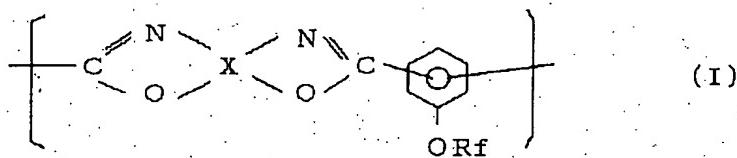


ABSTRACT

CONSTITUTION

A semiconductor device in which a fluorine-containing polybenzoxazole containing structural units represented by general formula (I), e.g., a resin obtained by the reaction of 5-perfluorononyloxyisophthalic acid dichloride and 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl, is used as an interlayer insulating film for semiconductor multi-layer wiring and/or a semiconductor surface protecting film.



in which Rf represents $-C_nF_{2n+1}$ wherein n is an integer of 6 to 12, the hydrogen on the benzene ring may be substituted, X represents an aromatic ring-containing tetravalent organic group, and the two sets of N and O are each bound to the aromatic ring in X at ortho positions with respect to each other to form a 5-membered ring.

EFFECT

The semiconductor device has an interlayer insulating film and/or surface protecting film having excellent moisture resistance and low dielectric constant.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-102125

(43) 公開日 平成5年(1993)4月23日

(51) Int. C1. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/312	A	8518-4 M		
C 08 G 73/22	N T R	9285-4 J		
H 01 L 21/90	S	7353-4 M		
23/29				
		8617-4 M	H 01 L 23/30	D
審査請求	未請求	請求項の数4		(全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-259521

(22) 出願日 平成3年(1991)10月8日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 湯佐 正己
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 武田 信司
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 宮寺 康夫
茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

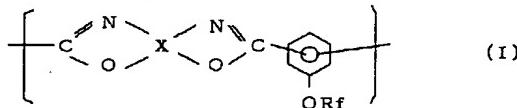
(54) 【発明の名称】半導体装置並びに半導体の多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜用組成物

(57) 【要約】

【構成】 下記化1 [一般式(I)] で表わされる構成
単位を含む含フッ素ポリベンゾキサゾール、例えば、
5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロラ
イドと3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミノビ
フェニルの反応によって得られる樹脂を半導体の多層配
線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜として用いてなる
半導体装置。

層間絶縁膜及び／又は表面保護膜を有する。

【化1】

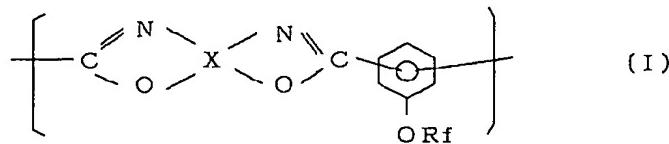


[ただし、一般式(I)中、Rfは-CnF2n-1(ここで、nは6～12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している]

【効果】 上記半導体装置は耐湿性に優れ、低誘電率の

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1 [一般式(I)]

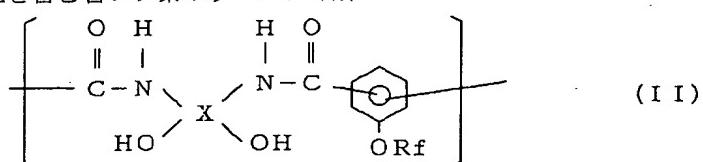


[ただし、一般式(I)中、Rfは $-C_nF_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している]で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有してなる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなる半導体装置。

※キサゾールを含有してなる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなる半導体装置。

【請求項2】 化2 [一般式(II)]

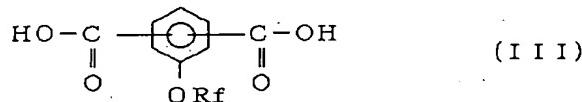
【化2】



[ただし、一般式(II)中、Rfは $-C_nF_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、NHとOHはX内の芳香環に互いにオルト位に結合している]で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミドを含有してなる半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物。

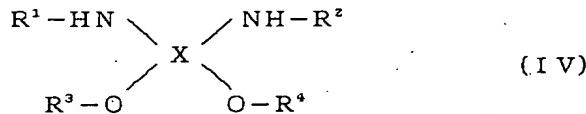
【請求項3】 化3 [一般式(III)]

【化3】



[ただし、[一般式(III)]中、Rfは $-C_nF_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよい]で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を含む酸成分及び化4 [一般式(IV)]

【化4】



[ただし、一般式(IV)中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素又はトリアルキルシリル基を示し、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、 $-NH-R^1$ と $-O-R^3$ 及び $-NH-R^2$ と $-O-R^4$ はそれぞれ、X内の芳香族環にオルト位に結合している]で表わされるビス(アミノフェノール)化合物を含むアミノフェノール成分を反応させることより得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾール系樹脂を含有してなる半導体の

20 多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の組成物を加熱乾燥させて得られる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリベンゾオキサゾールを多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いた半導体装置並びにそのための多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミド系樹脂が、化学気相成長法等で形成した二酸化シリコン等の無機絶縁膜と比べて高平坦性を有することから、多層配線構造を有する半導体素子の配線間の層間絶縁膜及び表面保護膜に広く用いられている。例えば、特開平1-278561号公報には、ポリイミドを用いた半導体装置が開示される。

【0003】しかしながら、従来よく知られているポリイミドでは、電子機器の高い密度化、高性能化に伴い要求される耐湿性の向上、低誘電性を十分に満足させることができない。

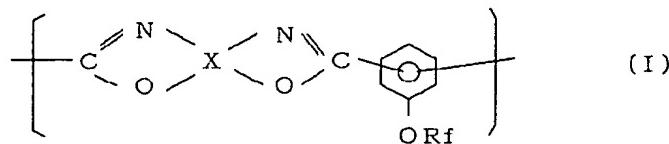
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、耐熱性とともに耐湿性に優れ、低誘電性である樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜としてなる半導体装置並びに多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物を提供することにある。

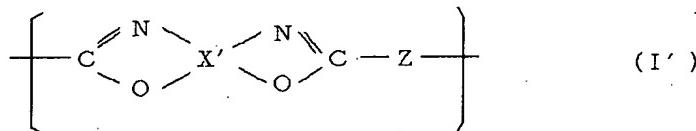
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明における半導体装置は、化5 [一般式(I)]

【化5】



〔ただし、一般式(I)中、Rfは $-C_nF_{2n+1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有してなる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなるもの*

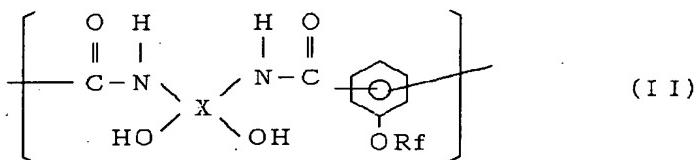


〔ただし、一般式(I')中、Zは、上記の一般式(I)中の、化7〔一般式(α)〕

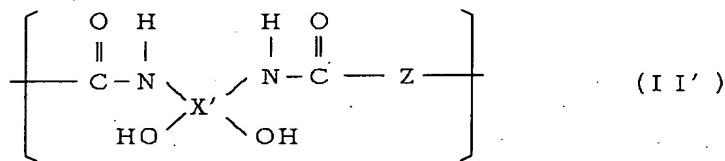
【化7】



で示される基以外の二価の有機基であり、X'は芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX'内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含んでいてよい。



〔ただし、一般式(II)中、Rf及びXはそれぞれに一般式(I)同じであり、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてよく、NHと-OHはX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ★



〔ただし、一般式(II')中、Z及びX'は、一般式(I')と同じであり、2組のNHとOHはそれぞれ

*である。

【0006】一般式(I)において、ベンゼン環に結合していてよい置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。

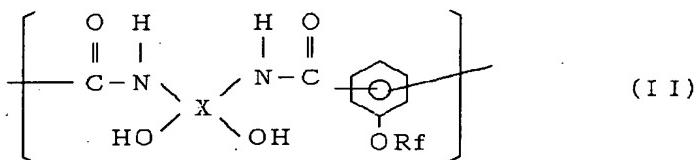
【0007】前記含フッ素ポリベンゾオキサゾールはさらに化6〔一般式(I')〕

【化6】

20※【0008】含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、前記一般式(I)で表わされる構成単位と前記一般式(I')で表わされる構成単位を後者/前者がモル比で0/100~95/5になるように含むのが好ましく、特に0/100~90/10になるように含むのが好ましい。前記一般式(I)で表わされる構成単位が少ない含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、耐吸湿性が低下し、誘電率が高くなる傾向がある。

【0009】前記半導体装置のための多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物は、化8〔一般式(I I)〕

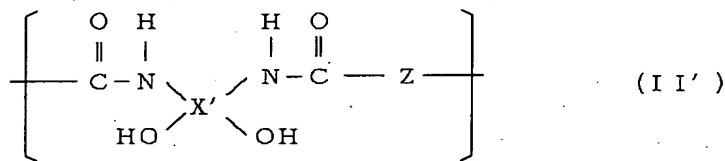
※【化8】



★素ポリヒドロキシアミドを含有してなるものである。

【0010】上記含フッ素ポリヒドロキシアミドは、上記一般式(III)で表わされる構成単位とともに化9〔一般式(III')〕

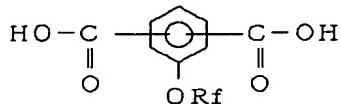
【化9】



X'内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含んでいてよい。この場合、一般

式(I I)で表わされる構成単位を5~100モル%及び一般式(I I')で表わされる構成単位を95~0モル%含むようにするのが好ましい。

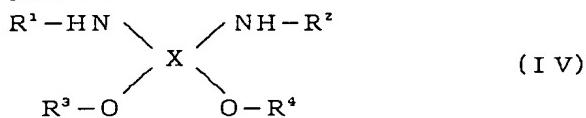
【0011】前記半導体装置のための多層配線用層間絶縁膜



(I I I)

[ただし、一般式(I I I)中、Rfは $-C_nF_{2n+1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよい]で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を含む酸成分及び化11〔一般式(I V)〕

【化11】



[ただし、一般式(I V)中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素又はトリアルキルシリル基を示し、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、-NH-R¹と-O-R³及び-NH-R²と-O-R⁴はそれぞれ、X内の芳香族環にオルト位に結合している]で表わされるビス(アミノフェノール)化合物を含むアミノフェノール成分を反応させることより得られる含フッ素ボリベンゾオキサゾール系樹脂を含有してなるものである。

【0012】この方法は、一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分とし、一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物をその反応の相手(アミノフェノール成分)とし、これらを縮合又は縮合・閉環反応せるものであり、酸成分としては、上記芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体以外に上記アミノフェノール成分と反応性のジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を併用してもよい。

【0013】一般式(I I I)で表わされるジカルボン酸化合物としては、5-(パーカルオロノネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーカルオロノネニルオキシ)フタル酸、2-(パーカルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、4-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、3, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸等がある。

*緑膜及び/又は表面保護膜用組成物は、化10〔一般式(I I I)〕
【化10】

ル酸、4-クロロ-5-(パーカルオロノネニルオキシ)フタル酸、4-ブロモ-5-(パーカルオロノネニルオキシ)フタル酸、2-メチル-5-(パーカルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、2,

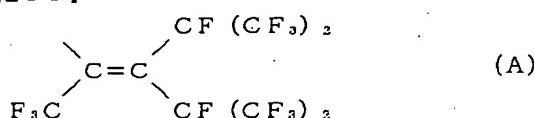
3, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、2-クロロ-5-(パーカルオロノネニルオキシ)テレフタル酸、2-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、イソフタル酸、2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、

20 2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、イソフタル酸、2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、

30 2, 4, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、4-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-メチル-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、2, 3, 6-トリフルオロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、2-クロロ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、2-ブロモ-5-(パーカルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸等がある。

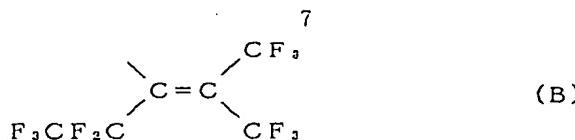
【0014】パーカルオロノネニル基としては、例えば化12〔式(A)〕

【化12】



の基があり、パーカルオロヘキセニル基としては、例えば化13〔式(B)〕

【化13】



の基がある。

【0015】一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸のうちパーフルオロアルケニルオキシソフタル酸は、例えば、特開昭60-51146号公報に記載されているp-パーフルオロアルケニルオキシ安息香酸の製造法に準拠して調製することができる。例えば、5-ヒドロキシソフタル酸とヘキサフルオロプロペン二量体もしくは三量体を過剰のアミンの存在下で反応させることによって製造することができ、他のものもこれと同様に対応するジカルボン酸とパーフルオロアルケンを使用して製造することができる。

【0016】また、前記一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸は、例えば、特開昭50-121243号公報に記載の方法に準じて、ヒドロキシジカルボキシベンゼンのジフェニルエステル、ジベンジルエス

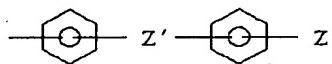
テル等のエス

テルとフルオロプロペン3量体、テトラフルオロエチレン5量体等のフルオロアルケンのオリゴマーをプロトン受容体の存在下、非プロトン性有機溶媒中、室温附近又はそれ以下で塩基触媒の存在下に反応させた後、反応生成物を単離し、該反応生成物を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物の存在下、加水分解し、さらに適宜塩酸等の酸で処理することにより製造することができる。上記反応生成物及び最終生成物は、適宜、洗浄、再結晶等の手段で精製される。

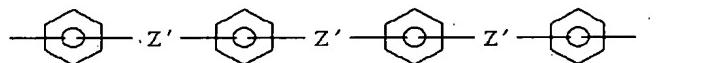
【0017】前記一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸のアミド形成性誘導体とは、前記一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)と反応してアミド結合を形成し得る誘導体であり、上記芳香族ジカルボン酸のジクロライド、ジブロマイド等の酸ハロゲン化物、該酸のジメチルエス

テル等のジアルキルエス

テル等がある。



(ここで、Z'は前記と同様のものを示し、2個のZ'は同一でも異なつてもよい)で表わされる基又は化*



(ここで、Z'は前記と同様のものを示し、3個のZ'は同一でも異なつてもよい)で表わされる基などがあり、これらの基は、適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲンなどで置換されていてもよい。これらの基は、一般式(I')及び一般式(I I')のZである。

【0022】一般式(I I I')で表される芳香族ジカルボン酸の例としては、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン

8

【0018】上記ジクロライドは、例えば、前記一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸に塩化チオニルを反応させることによつて高収率で得ることができる。

【0019】上記ジメチルエス

テル等のジアルキルエス

テルは、酸の存在下、それぞれメタノール、エタノール等のアルコールを前記一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸に反応させることにより、得ることができる。

【0020】前記一般式(I I I)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体と併用してもよいジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体としては、化14【一般式(I I I')】

【化14】



[ただし、式中、Zは化5中の化7で示されるものと同じである]で表わされるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体があり、化12中のZが、芳香環を含む2価の有機基であるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体が、得られる重合体の耐熱性の点で好ましい。

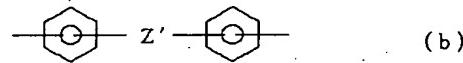
【0021】芳香環を含む2価の有機基としては、化15【一般式(a)】

【化15】



で表わされる基、化16【一般式(b)】

【化16】



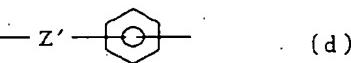
[ここで、Z'は、結合、-O-、-S-、-SO₂-、-C(=O)-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-CF₂-、-C(CF₃)₂-等を示す]で表わされる基、化17【一般式(c)】

【化17】



*18【一般式(d)】

【化18】



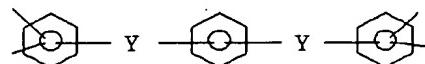
酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3,3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3,3'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3,4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、4,4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3,3'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタ

ン、3,4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメ

タン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルフイド、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフイド、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフイド、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-(3, 4'-ジカルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-(3, 4'-ジカルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルフイド、ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルフイド、ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジカルボン酸がある。

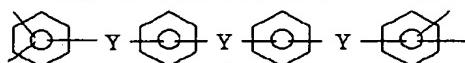
【0023】前記一般式(I I I')で表わされるジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジブロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。

【0024】前記酸成分としては、一般式(I I I)で



(c')

[ただし、式中、Yは一般式(b')と同じであり、2個のYは同一でも異なつてもよい]で表わされる基*



(d')

[ただし、式中、Yは一般式(b')と同じであり、3個のYは同一でも異なつてもよい]で表わされる基

表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分中、5~100モル%、特に10~100モル%使用するのが好ましい。

【0025】一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうちR¹, R², R³, R⁴がトリアルキルシリル基で表わされるトリアルキルシリル化ジアミンは、マクロモレキュールズ(Macromolecules)第21巻2305頁(1988年)以下に示されるような3, 3'-ビス(トリメチルシリキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)ビフェニルの製造法に準拠して調整することができる。例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルのテトラヒドロフラン溶液中でトリエチルアミンの存在下、トリアルキルシリルクロライドを反応させて、3, 3'-ビス(トリアルキルシリキシ)-4, 4'-ビス(トリアルキルシリルアミノ)ビフェニルを得ることができる。

【0026】一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては、より高分子量のベンゾオキサンゾール系重合体を得るためにR¹及びR²がトリアルキルシリル基であるものが好ましい。

トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基等がある。

【0027】一般式(I V)中のXとしては、例えば化19【一般式(a')】

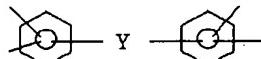
【化19】



(a')

30 で表わされる基、化20【一般式(b')】

【化20】



(b')

[ただし、式中、Yは結合、-O-, -S-, -SO₂-, -C-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CF₂-, -C(CF₃)₂-又は-Rf'--(ORf')_n-₍ここでRf'は2価のフルオロカーボンを示し、nは1~5の整数であり、複数個のRf'は同一でも異なるつていてもよい)]で表わされる基、化21【一般式(c')】

【化21】

(c')

*又は化22【一般式(d')】

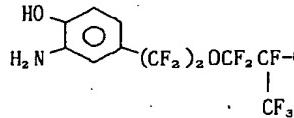
【化22】

(d')

50 個のYは同一でも異なつてもよい]で表わされる基

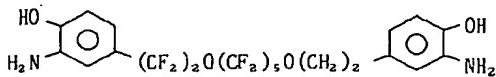
等があり、これらの基中のベンゼン環が適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲンなどで置換されていてもよい。これらの基は、一般式(1)のX及び一般式(1')のX'でもある。

【0028】一般式(IV)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては3,4-ジアミノ-1,5-ベンゼンジオール、3,3'-ジヒトロキシ-4,4'-ジアミノビフエニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフエニル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシビフエニル)ケトン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシビフエニル)スルフィド、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシビフエニル)エーテル、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシビフエニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタ

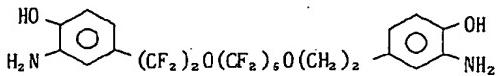


ン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシビフエニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシビフエニル)ジフルオロメタン、下記化23、化24、化25、化26等及びこれらのトリアルキルシリル化物がある。

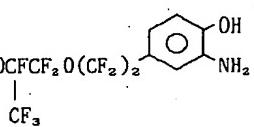
【化23】



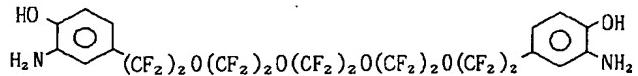
【化24】



【化25】



【化26】



【0029】前記酸成分とアミノフェノール成分を適当な温度で反応させることにより含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び含フッ素ポリヒドロキシアミド(ヒドロキシル基が前記したようにトリアルキルシリル化されているものを含む。以下同じ)を製造することができる。この反応に際し、適当な条件を選定することにより、閉環の度合を適宜調整することができる。例えば、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を溶融させて(好ましくは200°C以上の温度で)、無溶媒で反応させる方法、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中又はポリリン酸中、150°C以上で反応させる方法によりほとんど又は完全に閉環したポリベンゾオキサゾールを製造することができ、前記酸成分(時にジハライド)と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中、80°C以下、特に50°C以下で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であつてほとんど又は全く閉環していないポリヒドロキシアミドを製造することができる。

【0030】また、ポリベンゾオキサゾール前駆体[上記ポリヒドロキシアミド又は閉環が部分的に進行したポリヒドロキシアミド]は、さらに100°C以上、特に150°C以上で必要に応じ無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミニオピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を添加して、化

30 学閉環させ(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸成分1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)、閉環がほとんど又は完全に完結したポリベンゾオキサゾールを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

【0031】上記において使用できる有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フエノール、m-クレゾール、クロルベンゼンなどの有機極性溶媒があり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリベンゾオキサゾール又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。

【0032】上記した反応のいずれにおいても、酸成分としてジハライドを使用する場合、反応を適宜ハロゲン化水素トラップ剤の存在下に行なうことができる。ハロゲン化水素トラップ剤としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の三級アミンがある。

【0033】前記酸成分とビス(アミノフェノール)成分の反応は等モル又はほぼ等モルで行なうのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。

【0034】以上の反応において、一般式(IV)で表

わされるビス(アミノフェノール)化合物の基-NH-R¹又は基-NH-R²は、基-O-R³又は基-O-R⁴に優先して反応する。

【0035】また、一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物として、式中のR³又はR⁴がトリアルキルシリル基であるものを用い、含フッ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体を前記した方法で生成させた場合、得られる重合体は化9中、OH基の少なくとも一方がトリアルキルシリル基である構成単位を含むが、この重合体は、反応液をそのまま又は単離してメタノール又は水に添加することにより、トリアルキルシリル基をOH基に転換することができる。

【0036】前記の含フッ素ポリベンゾオキサゾール、含フッ素ポリヒドロキシアミド等のポリベンゾオキサゾール系樹脂は、それぞれ、ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解するものは、該溶媒に0.1g/dlの濃度で溶解し、30°Cで測定した還元粘度が0.01dl/g以上、特に0.3dl/g以上のものが好ましい。前記ポリヒドロキシアミドは、DMAcに溶解する。

【0037】本発明における半導体装置は、上記のポリベンゾオキサゾール系樹脂膜を多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなるものである。この半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。

【0038】図1は、多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図1において、回路素子を有するSi基板、ガラス板、金属板などの半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層3が形成されている。該半導体基板上に前述したポリヒドロキシアミド等のポリベンゾオキサゾール系樹脂がスピナー法などで塗布され、熱処理により溶媒の除去及びポリヒドロキシアミド等のポリベンゾオキサゾールの前駆体の場合は脱水閉環が行われ、層間絶縁膜4としてのポリベンゾオキサゾールの樹脂膜が形成される(工程(a))。

【0039】次に環化ゴム系又はフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピナー法によって形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられる(工程(b))。

【0040】該窓6Aの層間絶縁膜4は、ヒドラジン、ヒドラジンとポリアミンの混合液、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液等の有機アルカリ溶液を食刻液とした化学的エッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあけられる。次いで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

【0041】さらに公知の金属膜形成法及び写真食刻技術を用いて第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電気的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上

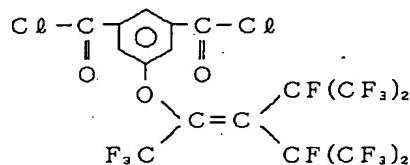
の多層配線構造体を形成する場合は、上記の工程を繰り返して各層を形成する。すなわち導体層の上に絶縁層となる層間絶縁膜を形成する工程(a)、この被膜の所定の場所を選択的に除去し窓を開口して下部に存する導体層を露出させる工程(b)、(c)、及び上記被膜上に延在し、下部に存する導体層の所定部分と接続された上部の導体を形成する工程(d)を繰り返すことになる。

【0042】次に表面保護膜8が形成される。該保護膜8は、前述のポリベンゾオキサゾール系樹脂を多層配線構造の半導体装置の最上部の導体層上に、層間絶縁膜4の形成と同様に塗布し、ポリベンゾオキサゾールの樹脂膜とした後、所定部分に窓6Cを形成して作製される(工程(e))。この表面保護膜8によって導体層を外部からの水分、異物などから保護することができる。

【0043】なお、本発明の半導体装置においては、前述のポリベンゾオキサゾールの樹脂膜を半導体装置の層間絶縁又は表面保護のいずれかのみに用いても半導体装置の層間絶縁及び表面保護の両者に用いてもよい。

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例によって限定されるものではない。以下において使用した5-(パーフルオロノネイルオキシ)イソフタル酸ジクロライドは、下記化27の化合物である。

【化27】



かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3,3'-ジヒドロキシー4,4'-ジアミノビフェニル2.16g(0.01モル)、ピリジン1.74g(0.022モル)、ジメチルアセトアミド12.3gを入れ氷水浴で冷却した。3,3'-ジヒドロキシー4,4'-ジアミノビフェニルが溶解したら、5-パーフルオロノネイルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g(0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後に、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.66g(0.01モル)、ピリジン1.74g(0.022モル)、ジメチルア

セトアミド 15.2 g を入れ氷水浴で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 6.49 g (0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

【0047】合成例3

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル 2.16 g (0.01モル)、ピリジン 1.74 g (0.022モル)、ジメチルアセトアミド 9.65 g を入れ氷水浴で冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルが溶解したら、5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 3.25 g (0.005モル)とイソフタル酸ジクロライド 1.02 g (0.005モル)を少量ずつ添加する。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

【0048】合成例4

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 3.66 g (0.01モル)、ピリジン 1.74 g (0.022モル)、ジメチルアセトアミド 9.2 g を入れ氷水浴中で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 0.65 g (0.01モル)、イソフタル酸ジクロライド 1.83 g (0.009モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

【0049】合成例5

かくはん装置、窒素導入管、球入り冷却管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル 2.16 g (0.01モル)、ポリリン酸 10.0 g を入れ 200℃に加熱する。5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸 6.12 g (0.01モル)を加え、200℃で4時間反応させる。反応液を水中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、水、炭酸水素ナトリウムの希薄水溶液、水、メタノールで洗浄後乾燥し、ポリベンゾオキサゾールを得た。

【0050】合成例6

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-ビフェニル 5.0

5 g (0.01モル)、ジメチルアセトアミド 17.3 g を入れ氷水浴で冷却した。5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 6.49 g (0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

【0051】合成例7

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(4-(トリメチルシリルアミノ)-3-(トリメチルシリルアミノ)ヘキサフルオロプロパン 6.55 g (0.01モル)、ジメチルアセトアミド 9.5 g を入れ氷水浴中で冷却した。5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 6.49 g (0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥しポリヒドロキシアミドを得た。

【0052】合成例8

合成例1で示した5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 6.49 g の代わりに、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (0.01モル)を用いて合成例1と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

【0053】合成例9

合成例7の5-ペーフルオロノネニルオキシソフタル酸ジクロライド 6.49 g の代わりに、イソフタル酸ジクロライド 2.03 g (0.01モル)を用いて合成例7と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

【0054】実施例1~7及び比較例1~2

合成例1~9で得られたポリマーをそれぞれジメチルアセトアミドで濃度約20重量%になるように溶解した。

【0055】得られた溶液をそれぞれ図1の工程(a)においてシリコン酸化膜2と第1導体層3としてアルミニウムを用いたガラス板の半導体基板1上に回転数4000 rpmでスピナー塗布した後、次いで熱風循環式オーブンにて130~140℃で30分熱処理を行い層間絶縁膜層4を形成した。次に該絶縁膜層4の所定部分のみを選択的に除去するため、該層4上にフェノールボラック樹脂系の感光性樹脂(ポジ型ホトレジスト、AZ-1350J(ヘキスト社製))層5を回転数3000 rpmのスピナー塗布して形成し、公知の写真食刻技術によって露光した後、水酸化デトラメチルアンモニウム水溶液系の現像液(NMD-3、東京応化工業株式会社製)でレジストを現像し、さらにこの溶液を食刻液に用いて25℃で2分エッチング処理し、前記絶縁膜層4を選択的にエッチングし、窓6Bをあけ、第1導体層3をこの部分で露出させた。しかるのち第1導体層3を腐食することなく感光樹脂層5のみを食刻するレジスト剥離液(アセトン)を用いて室温下で2分間浸漬処理し、感光樹脂層5を完全に除去した。

【0056】得られた層間絶縁膜層4の所定部分のみを選択的に除去するため、該層4上にフェノールボラック樹脂系の感光性樹脂(ポジ型ホトレジスト、AZ-1350J(ヘキスト社製))層5を回転数3000 rpmのスピナー塗布して形成し、公知の写真食刻技術によって露光した後、水酸化デトラメチルアンモニウム水溶液系の現像液(NMD-3、東京応化工業株式会社製)でレジストを現像し、さらにこの溶液を食刻液に用いて25℃で2分エッチング処理し、前記絶縁膜層4を選択的にエッチングし、窓6Bをあけ、第1導体層3をこの部分で露出させた。しかるのち第1導体層3を腐食することなく感光樹脂層5のみを食刻するレジスト剥離液(アセトン)を用いて室温下で2分間浸漬処理し、感光樹脂層5を完全に除去した。

【0056】次に層間絶縁層4を後熱処理として230°Cで60分処理して完全に硬化した膜厚約3μmのポリベンゾオキサゾール系樹脂膜を得た。さらに公知の真空蒸着法、スパッタ法及び写真食刻技術を用いてアルミニウムの第2導体層7を形成し、第1導体層3との電気的接続を完全に行なった。さらに得られた多層配線構造体上にポリアミド酸溶液を第2導体層7の上に回転数4000rpmでスピナー塗布し、層間絶縁膜層4を形成したと同じ方法で表面保護膜層8を形成し、半導体装置を作製した。なお、表面保護層8は、図1の工程(e)に示すような窓あけ(ポリベンゾオキサゾール系樹脂膜の選*

*選択的エッチング)処理はしていないため、第2導体層7は露出していない。また、その後に半導体基板の封止(パッケージ)処理も行っていない。

【0057】試験例1

実施例1～7及び比較例1で作製した半導体装置を試料として耐湿試験を行なった。この試験は、試料を121°C、蒸気圧2気圧の状態で放置し、各々の試料について導体層であるアルミニウム配線層の腐食進行状況を時間を追って顕微鏡で観察して行った。その結果を表1に示す。

【表1】

表1 耐湿試験結果

実施例又は 比較例	時 間(hr)						
	0	5	10	20	30	50	100
実施例1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	A	A	B	B	C	D	E
比較例2	A	A	A	B	C	C	D

表1中、腐食進行状況の評価は次のようにした。

A：半導体装置内でアルミニウム配線の腐食がなかつた。

B：腐食が約5～10%あった。

C：腐食が約30～50%あった。

D：半導体装置内全域で腐食がみられた。

E：アルミニウム配線層が溶解した。

【0058】試験例2

合成例1～9で得られたポリマーをそれぞれジメチルアミ

※セトアミドで濃度約20重量%になるように溶解し、得られた溶液をガラス板にスピナー塗布した後、150

30°C、200°C、250°C、300°C及び350°Cで順次30分間づつ加熱し、ポリベンゾオキサゾールの皮膜を作成した。ついで、この皮膜をガラスから剥離し、皮膜の両側に電極を蒸着して周波数1MHzで誘電率を測定した。合成例1～9に対応して得られた皮膜の誘電率を表2に示す。

【表2】

表2 誘電率測定結果

使用したポリマー	ポリベンゾオキサゾール皮膜の誘電率
合成例1(実施例1で使用)	2.4
合成例2(実施例2で使用)	2.3
合成例3(実施例3で使用)	2.6
合成例4(実施例4で使用)	2.9
合成例5(実施例5で使用)	2.4
合成例6(実施例6で使用)	2.4
合成例7(実施例7で使用)	2.3
合成例8(比較例1で使用)	3.4
合成例9(比較例2で使用)	3.12

【0059】これらの結果から、実施例1～7における本発明の半導体装置は、比較例1～2の半導体装置と比較して優れた耐湿性を有することが示される。

【0060】

【発明の効果】請求項1又は請求項4における半導体装置は、耐湿性に優れ、低誘電率の層間絶縁膜又は表面保護膜を有する。請求項2又は請求項3における組成物は、耐湿性に優れ、低誘電率の半導体用層間絶縁膜又は表面保護膜を与える。

【図面の簡単な説明】

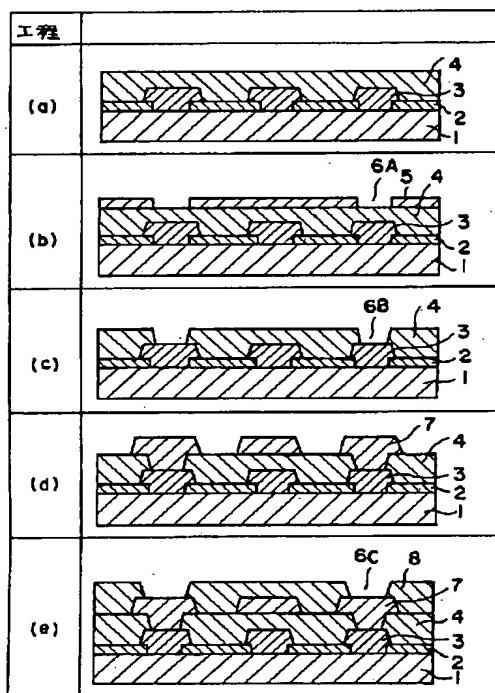
【図1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

- | | |
|---------|--------------|
| 1…半導体基板 | 2…保護膜 |
| 3…第1導体層 | 4…層間絶縁膜層 |
| 5…感光樹脂層 | 6A, 6B, 6C…窓 |
| 7…第2導体層 | 8…表面保護膜層 |

10

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.C1.⁵

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 L 23/31